

## PRODUCTION OF AMINOPHENYLACETYLENE COMPOUND

Patent Number: JP10036325

Publication date: 1998-02-10

Inventor(s): YAMAKAWA KAZUYOSHI; SATO TADAHISA

Applicant(s): FUJI PHOTO FILM CO LTD

Requested Patent:  JP10036325

Application Number: JP19960207786 19960718

Priority Number(s):

IPC Classification: C07C211/45; C07C209/36; C07C213/02; C07C215/68; C07C215/70; C07F7/10

EC Classification:

Equivalents:

### Abstract

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To enable to effectively obtain the subject compound useful as an intermediate for synthesizing antifogging agents for heat-developable photosensitizing materials, etc., at a low cost by selectively reducing a nitrophenylacetylene compound with iron (compound).

**SOLUTION:** This method for producing an aminophenylacetylene compound of formula II comprises selectively reducing (A) a compound of formula I [ $R<1>$  is H, a group of the formula:  $CR<2>R<3>OH$  ( $R<2>$ ,  $R<3>$  are each H, an alkyl, or  $R<2>$  and  $R<3>$  may be combined with each other to form a five to seven-membered ring), a group of the formula:  $SiR<4>R<5>R<6>$  ( $R<4>$  to  $R<6>$  are each an alkyl)] with (B) iron (salt) (e.g. iron powder or reduced iron activated with acetic acid, hydrochloric acid, ammonium chloride or a nickel chloride, the mixture of ferric trichloride with a hydrogen-donor such as a hydrazine compound, ferrous dichloride or ferric trichloride). The reaction is preferably carried out by reacting 1 equivalent of the component A with 0.1-10 equivalents of the component B at a temperature of 0-150 deg.C.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

Applicants: Douglas J. M. Allen et al.  
Serial No. : Not Yet Known  
Filed : Herewith  
**Exhibit 11**

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-36325

(43)公開日 平成10年(1998)2月10日

(51)Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 07 C 211/45		8828-4H	C 07 C 211/45	
209/36		8828-4H	209/36	
213/02		7457-4H	213/02	
215/68		7457-4H	215/68	
215/70		7457-4H	215/70	

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全12頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平8-207786	(71)出願人	000005201 富士写真フィルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22)出願日	平成8年(1996)7月18日	(72)発明者	山川一義 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フィルム株式会社内
		(72)発明者	佐藤忠久 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フィルム株式会社内
		(74)代理人	弁理士 飯田敏三

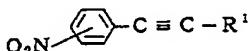
(54)【発明の名称】アミノフェニルアセチレン化合物の製造方法

(57)【要約】

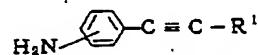
【課題】ニトロフェニルアセチレン化合物のニトロ基を選択的還元してアミノフェニルアセチレン化合物を効率よく製造しうる方法を提供する。

【解決手段】一般式(I)で表わされる化合物を鉄または鉄塩から選ばれる少なくとも1種を用いて選択的還元し一般式(II)で表わされる化合物を得る。

【化1】



一般式(I)



一般式(II)

(式中、R<sup>1</sup>は一般式(I)で表わされるものと同義である。)

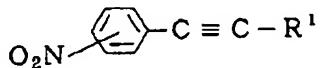
(式中、R<sup>1</sup>は水素原子、-CR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>OHで表わされる基、または-SiR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>R<sup>6</sup>で表わされる基を表わす。R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は水素原子またはアルキル基を表わし、R<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>が閉環し、5~7員環を形成してもよい。R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>はアルキル基を表わす。)

【化2】

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(I)で表わされる化合物を鉄または鉄塩から選ばれる少なくとも1種を用いて選択的還元し一般式(II)で表わされる化合物を得ることを特徴とするアミノフェニルアセチレン化合物の製造方法。

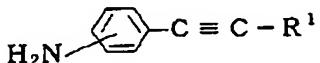
【化1】



一般式(I)

(式中、R<sup>1</sup>は水素原子、-CR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>OHで表わされる基、または-SiR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>R<sup>6</sup>で表わされる基を表わす。R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は水素原子またはアルキル基を表わし、R<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>が閉環し、5～7員環を形成していてよい。R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>はアルキル基を表わす。)

【化2】



一般式(II)

(式中、R<sup>1</sup>は一般式(I)で表わされるものと同義で

ある。)

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

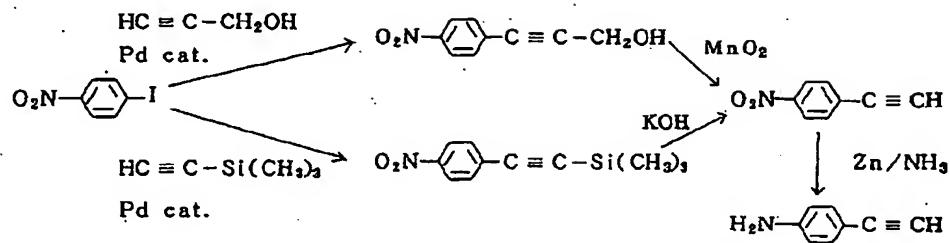
【発明の属する技術分野】本発明は、ハロゲン化銀写真感光材料、特に熱現像感光材料に用いられるカブリ抑制剤、あるいは熱硬化性ポリイミド、固相重合性非線形光学材料、などの合成中間体として有用なアミノフェニルアセチレン化合物の新規な製造方法に関する。

【0002】

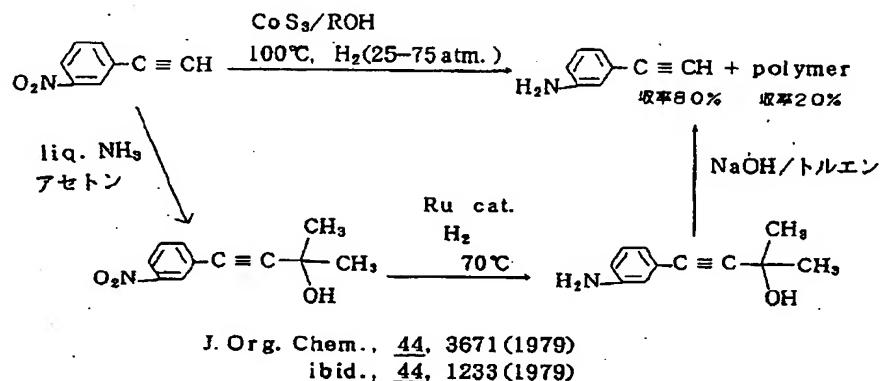
【従来の技術】アミノフェニルアセチレン化合物は既知の化合物であり、種々の合成法が知られているが、特に対応するニトロフェニルアセチレン化合物がその前駆体として有用である。p位にアシルアミノ基を有するフェニルアセチレン系化合物は熱現像感光材料用のカブリ抑制剤として有用である（例えば、特開昭63-133144号、同62-182738号、同62-131254号、同62-131253号、同62-49348号、同61-55646号、欧州特許第198356A1号、欧州特許第177033A2号など参照）。但し、ニトロ基とアセチレン基のうち選択的にニトロ基のみを還元する必要があり、特殊な触媒(CoS<sub>3</sub>、Ruなど)を用いる水素添加、あるいは塩基性条件下の過剰の亜鉛による還元法などが報告されている。

【0003】

【化3】

p-アミノフェニルアセチレンの場合

Synthesis, 1980, 627  
ibid., 1981, 364  
ibid., 1984, 728

m-アミノフェニルアセチレンの場合

J. Org. Chem., 44, 3671 (1979)  
ibid., 44, 1233 (1979)

【0004】これらの従来知られている方法においては、前者においては特殊な触媒 ( $\text{CoS}_3$ ) の調製が必要であり、後者においては亜鉛イオンが有害（特に魚毒）なためその排出の規制が厳しく、また後処理が煩雑で沈殿させるのに時間がかかる等、コストアップの要因をかかえており、さらなる改良法が望まれている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ニトロフェニルアセチレンからアミノフェニルアセチレンを製造するに際して、以上のような従来知られている還元法にかわる効率のよい、アミノフェニルアセチレン化合物の製造方法を提供することである。

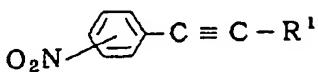
【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らが鋭意検討を行い、上記課題を解決しうる方法として、本発明の製造方法を見出すに至った。すなわち、本発明は、一般式

(I) で表わされる化合物を鉄または鉄塩から選ばれる少なくとも1種を用いて選択的還元し一般式 (II) で表わされる化合物を得ることを特徴とするアミノフェニルアセチレン化合物の製造方法を提供するものである。

【0007】

【化4】



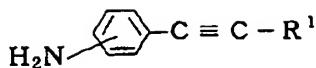
一般式 (I)

【0008】(式中、 $\text{R}^1$  は水素原子、 $-\text{CR}^2\text{R}^3\text{O}$   
 $\text{H}$ で表わされる基、または $-\text{SiR}^4\text{R}^5\text{R}^6$  で表わされる基を表わす。 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  は水素原子またはアルキル基を表わし、 $\text{R}^2$  と  $\text{R}^3$  が閉環し、5～7員環を形成していてもよい。 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$  はアルキル基を表わ

す。)

【0009】

【化5】



一般式(II)

【0010】(式中、R<sup>1</sup>は一般式(I)で表わされるものと同義である。)

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の製造方法について詳しく説明する。まず、化合物について詳細に説明する。一般式(I)において、ニトロ基は置換または無置換のエチニル基のオルト位、メタ位、パラ位いずれに結合していくてもよいが、より好ましくはメタ位またはパラ位に結合し、特にメタ位に結合しているのが好ましい。R<sup>1</sup>は水素原子、-CR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>OHで表わされる基、または-SiR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>R<sup>6</sup>で表わされる基を表わし、好ましくは水素原子または-CR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>OHで表わされる基を表わす。R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は水素原子または好ましくは炭素数1~8のアルキル基(例えばメチル、エチル)を表わし、好ましくはアルキル基を表わす。R<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>が閉環して5~7員環(例えばシクロヘキサン)を形成してもよい。R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>がともにアルキル基である場合がより好ましくは、とともにメチル基である場合が特に好ましい。R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>は好ましくは炭素数1~16の

アルキル基(例えばメチル、tert-ブチル)を表わし、ともにメチル基である場合が特に好ましい。

【0012】次に本発明の製造方法を詳細に説明する。

本発明に用いられる金属鉄としては、鉄粉または削り状鉄片、還元鉄などが用いられる。酢酸、塩酸、塩化アンモニウムなどで活性化して用いるのが好ましい。塩化ニッケル(II)を用いて活性化してもよい。鉄塩としては2価または3価の鉄塩が用いられるが、3価の鉄塩の場合には、ヒドラジン類(例えばヒドラジン、N,N-ジメチルヒドラジン)、ギ酸類(例えばギ酸、ギ酸アンモニウム)などの水素供与体を共存させて用いるのが好ましい。鉄塩として最も好ましく用いられるものとしては硫酸鉄(II)、塩化鉄(II)、塩化鉄(III)などを挙げることができる。

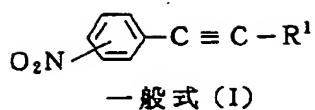
【0013】反応溶媒としてはアルコール類、水、酢酸などがよく用いられるが、化合物の溶解性を改良する目的でアミド系溶媒(例えばN,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルイミダゾリジノン)などを加えて用いることもできる。反応温度は好ましくは0~150°C、さらに好ましくは0~120°Cである。溶媒の沸点付近で行うのが特に好ましい。鉄または鉄塩は化合物(I)の化合物に対して、好ましくは0.1~10当量、さらに好ましくは1~6当量用いられる。

【0014】次に本発明に用いられる具体的な化合物例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0015】

【表1】

表1

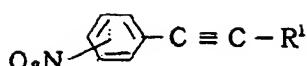


化合物	ニトロ基の置換位置	$\text{R}^1$
(I)-1	エチニル基に対してオルト位	H
(I)-2	"	$-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$
(I)-3	"	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{COH} \\   \\ \text{H} \end{array}$
(I)-4	"	$-\text{CH}_2\text{OH}$
(I)-5	"	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{C} \begin{array}{l} / \text{C}_2\text{H}_5 \\ \backslash \text{OH} \end{array} \end{array}$
(I)-6	"	$-\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}$
(I)-7	"	$-\text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{H} \end{array}$
(I)-8	"	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ -\text{CH} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{array} \\   \\ \text{OH} \end{array}$
(I)-9	"	$-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$
(I)-10	"	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{Si} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \\   \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{array} \end{array}$

【0016】

【表2】

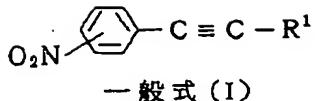
表2



一般式(I)

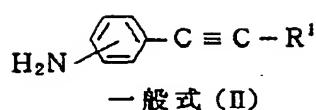
化合物	ニトロ基の置換位置	$\text{R}^1$
(I)-11	エチニル基に対してメタ位	H
(I)-12	"	$-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$
(I)-13	"	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{COH} \\   \\ \text{H} \end{array}$
(I)-14	"	$-\text{CH}_2\text{OH}$
(I)-15	"	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{OH} \end{array}$
(I)-16	"	$-\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}$
(I)-17	"	$-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OH}$
(I)-18	"	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
(I)-19	"	$-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$
(I)-20	"	$-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_9(t)$

表3



化合物	ニトロ基の置換位置	R <sup>1</sup>
(I)-21	エチニル基に対してパラ位	H
(I)-22	"	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OH
(I)-23	"	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  -\text{COH} \\    \\  \text{H}  \end{array}  $
(I)-24	"	-CH <sub>2</sub> OH
(I)-25	"	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  -\text{C} \begin{array}{c} \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \end{array} \text{C}_2\text{H}_5 \\    \\  \text{OH}  \end{array}  $
(I)-26	"	-C(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> OH
(I)-27	"	$  \begin{array}{c}    \\  -\text{C} \begin{array}{c} \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \end{array} \text{C}_6\text{H}_5 \\    \\  \text{OH}  \end{array}  $
(I)-28	"	$  \begin{array}{c}  \text{C}_2\text{H}_5 \\    \\  -\text{CHCHC}_4\text{H}_9^{(n)} \\    \\  \text{OH}  \end{array}  $
(I)-29	"	-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
(I)-30	"	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  -\text{Si} \begin{array}{c} \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \end{array} \text{C}_4\text{H}_9^{(t)} \\    \\  \text{CH}_3  \end{array}  $

表4

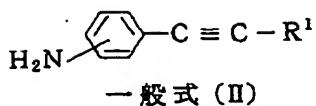


化合物	アミノ基の置換位置	$\text{R}^1$
(II)-1	エチニル基に対してオルト位	H
(II)-2	"	$-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$
(II)-3	"	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{COH} \\   \\ \text{H} \end{array}$
(II)-4	"	$-\text{CH}_2\text{OH}$
(II)-5	"	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \\   \\ \text{OH} \end{array}$
(II)-6	"	$-\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}$
(II)-7	"	$\begin{array}{c} \diagup \\ -\text{C} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{OH} \end{array} \end{array}$
(II)-8	"	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ -\text{CHCHC}_4\text{H}_9\text{OH} \end{array}$
(II)-9	"	$-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$
(II)-10	"	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{Si} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH}_3 \\   \\ \text{C}_4\text{H}_9\text{(t)} \end{array} \end{array}$

【0019】

【表5】

表5

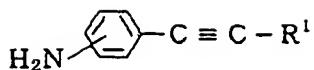


化合物	アミノ基の置換位置	$\text{R}^1$
(II)-11	エチニル基に対してメタ位	H
(II)-12	"	$-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$
(II)-13	"	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{COH} \\   \\ \text{H} \end{array}$
(II)-14	"	$-\text{CH}_2\text{OH}$
(II)-15	"	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2 \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$
(II)-16	"	$-\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}$
(II)-17	"	$-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OH}$
(II)-18	"	$-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}(\text{OH})\text{C}_4\text{H}_9^{(\text{w})}$
(II)-19	"	$-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$
(II)-20	"	$-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3$ $\quad\quad\quad \backslash$ $\quad\quad\quad \text{C}_4\text{H}_9^{(\text{t})}$

【0020】

【表6】

表6



一般式(II)

化合物	アミノ基の置換位置	$\text{R}^1$
(II)-21	エチニル基に対してパラ位	H
(II)-22	"	$-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$
(II)-23	"	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{COH} \\   \\ \text{H} \end{array}$
(II)-24	"	$-\text{CH}_2\text{OH}$
(II)-25	"	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{C} \\ \backslash \quad / \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{OH} \end{array}$
(II)-26	"	$-\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}$
(II)-27	"	$\begin{array}{c} \\   \\ -\text{C} \\ \backslash \quad / \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{OH} \end{array}$
(II)-28	"	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ -\text{CHCHC}_4\text{H}_9(\text{n}) \\   \\ \text{OH} \end{array}$
(II)-29	"	$-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$
(II)-30	"	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{Si} \\ \backslash \quad / \\ \text{CH}_3 \\   \\ \text{C}_4\text{H}_9(\text{t}) \end{array}$

【0021】本発明の方法で製造されたアミノフェニルアセチレン化合物は、熱現像感光材料に用いることができる。熱現像感光材料は、当該技術分野では公知であり、米国特許第3,152,904号、第3,301,678号、第3,392,020号、第3,457,0

75号、英國特許第1,131,108号、第1,167,777号およびリサーチディスクロージャー誌1978年6月号9~15頁(RD-17029)に記載されている。

【0022】

【実施例】次に実施例にて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0023】参考例1. 化合物(I)-12の合成  
2-メチル-3-ブチニ-2-オール150.0g  
(1.75モル)、m-ヨードニトロベンゼン175.0g(0.70モル)にトリエチルアミン1リットルを加え、これにビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)クロリド0.28g(0.055モル%)、ヨウ化銅(I)4.76g(3.48モル%)、トリフェニルホスフィン0.11g(0.56モル%)を加え、水冷下、窒素雰囲気にて1.5時間攪拌した。トリエチルアミンを減圧留去したのち、酢酸エチル300ml、EDTA-2Na21.0gを水700mlに溶解した水溶液を順次加え、室温にて1時間攪拌した。分液後、有機層を水洗したのち、溶媒を留去し、化合物(I)-12を黄色油状物として144.0g得た。収率100%。

<sup>1</sup>H-NMR(300MHz:CDCl<sub>3</sub>)  
 $\delta$  ppm 1.64(s, 6H)  
7.50(dd, 1H, J=8.3, 8.3Hz)  
7.72(d, 1H, J=8.3Hz)  
8.17(dd, 1H, J=8.3, 2.0Hz)  
8.27(d, 1H, J=2.0Hz)

【0024】参考例2. 化合物(I)-11の合成  
化合物(I)-12 10.3g(0.05モル)にtert-ブタノール50ml、カリウムtert-ブトキシド1.1g(0.01モル)を加え、窒素雰囲気下、3時間加熱還流した。さらに、生成するアセトンとtert-ブタノールをゆっくり留去しながら、1時間加熱還流を行った。室温にもどし、水1000ml、酢酸エチル100mlを加え、分液を行った。酢酸エチルを留去して得られた反応混合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(n-ヘキサン/酢酸エチル=3/1~1/1)にて精製し、(I)-11を油状物として4.4g得た。収率60%。

<sup>1</sup>H-NMR(300MHz:CDCl<sub>3</sub>)  
 $\delta$  ppm 3.22(s, 1H)  
7.52(dd, 1H, J=8.3, 8.3Hz)  
7.78(d, 1H, J=8.3Hz)  
8.20(dd, 1H, J=8.3, 2.0Hz)  
8.33(d, 1H, J=2.0Hz)

【0025】実施例1. (I)-12の還元による(I)-12の合成

還元鉄240.0g、塩化アンモニウム8.0g、酢酸24ml、水240mlを窒素雰囲気下、1時間スチーミバスにて加熱還流した。これに、iso-ブロバノール250mlを加え加熱還流しながらさらに、(I)-12 92.0g(0.45モル)のiso-ブロバノール250ml溶液を1時間かけて滴下した。滴下後さらに10分間加熱還流を行ったのち、熱時沪過(セライ

ト(商品名)使用)にて酸化鉄を除去し、沪液を濃縮し、(II)-12の粗結晶を得た。なお、濃縮前の沪液中の未反応物の含有量はほとんど零であり、副生物は存在しなかった。この(II)-12の粗結晶に酢酸エチル1リットル、EDTA-2Na塩13.5gを水500mlに溶解した水溶液を加え、室温にて30分攪拌した。分液後、有機層を水洗したのち、酢酸エチルを留去した。n-ヘキサン/酢酸エチル混合溶媒にて晶析を行い、化合物(II)-12を無色結晶として63.0g、収率80%にて得た。

融点117~119°C

<sup>1</sup>H-NMR(300MHz:CDCl<sub>3</sub>)

$\delta$  ppm 1.62(s, 6H)  
6.65(d, 1H, J=8.3Hz)  
6.75(s, 1H)  
6.83(d, 1H, J=9.0Hz)  
7.10(dd, 1H, J=8.3, 9.0Hz)

【0026】比較例1. ハイドロサルファイトソーダ(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) (亜ニチオン酸ナトリウム)を用いる(I)-12の還元による(II)-12の合成  
化合物(I)-12 2.05gをメタノール10mlに溶解し、これにハイドロサルファイトソーダ5.22gを水20mlに溶解した水溶液を少量ずつ加え、50°Cにて30分攪拌した。薄層クロマトグラフィーにて反応を確認すると、(I)-12とほぼ同量の(II)-12及び原点成分(構造未確認)が確認された。酢酸エチル、水を加え、分液、水洗、濃縮を行い、さらにシリカゲルカラムクロマトグラフィー(n-ヘキサン/酢酸エチル=1/1)にて精製を行い、(II)-12を0.44g、収率25%で得た。鉄還元に比べて著しく低収率である。

【0027】比較例2. Pd/C存在下ヒドラジンを水素供与体として用いる(I)-12の還元による(I)-12の合成

化合物(I)-12 2.05gをiso-ブロバノール20mlに溶解し、これにPd/C 0.05gを加え、抱水ヒドラジン1ml(2当量)を加え、室温にて1時間攪拌した。反応が全く進行しないため、1時間加熱還流を行ったところ、目的とする(II)-12はほとんど得られずに、構造未確認の化合物がわずかに生成するのみであった。以上のように、ニトロ基を還元するのによく用いられるハイドロサルファイトソーダ、Pd/C存在下のヒドラジンなどの還元剤では目的の選択的還元が進まず、(II)-12を収率よく得ることはできなかった。

【0028】実施例2. (I)-11の還元による(I)-11の合成

実施例1とほぼ同様の条件にて、反応を行い、カラムクロマトグラフィー(n-ヘキサン/酢酸エチル=2/1)にて精製を行い、(II)-11を淡黄色油状物とし

て得た。収率77%。(II)-11は蒸留によっても精製できるが(沸点135°C/30mmHg)、一部熱的にポリマー化が進行するため回収率が低下した。

<sup>1</sup>H-NMR(300MHz:CDCl<sub>3</sub>)

δ ppm 3.03(s, 1H)

3.70(bs, 2H)

6.66(dd, 1H, J=8.3, 1.9Hz)

6.80(d, 1H, J=1.9Hz)

6.90(d, 1H, J=8.3Hz)

7.10(dd, 1H, J=8.3, 8.3Hz)

【0029】実施例3。(I)-21の還元による

(II)-21の合成

実施例2とほぼ同様にして(II)-21を得た。収率6

8%。

融点98~100°C

<sup>1</sup>H-NMR(300MHz:CDCl<sub>3</sub>)

δ ppm 3.00(s, 1H)

3.80(bs, 2H)

6.60(d, 2H, J=8.7Hz)

7.30(d, 2H, J=8.7Hz)

【0030】

【発明の効果】本発明によれば、ニトロフェニルアセチレン化合物のニトロ基を選択的還元してアミノフェニルアセチレン化合物を安価に大量に製造することができる。

#### フロントページの続き

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C07F 7/10

識別記号

序内整理番号

F I

C07F 7/10

技術表示箇所

N